

518, 464

(12) NACH DEM VERFAHREN ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029144 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 9/08

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006600

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2003 (23.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 186.6 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Adalbert
[DE/DE]; Bonhoefferstrasse 9, 64625 Bensheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UV-STABILISED PARTICLES

(54) Bezeichnung: UV-STABILISIERTE PARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to UV-stabilised particles, which are characterised in that they reflect or absorb light in the 290 to 500 nm wavelength range. The invention also relates to a method for producing the inventive particles and to their use in varnishes, water varnishes, powder varnishes, dyes, printing inks, security printing inks, plastics, concrete, cosmetic formulations, agricultural films and tarpaulins, for the laser marking of paper and plastics, as sun filters and also for producing pigment preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Partikel sowie deren Verwendung in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

WO 2004/029144 A2

UV-stabilisierte Partikel

Die vorliegende Erfindung betrifft UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren.

Lacke werden in der Regel mit einem UV-Filter versehen, der dem Lack als Pulver oder Flüssigkeit zugegeben wird. Bei Kunststoffen oder Pulverlacken erfolgt der Schutz durch Zugabe dieser Filter in den zu extrudierenden Ansatz. Häufig empfiehlt es sich den Lacken bzw. Pulverlacken zusätzlich ein tertiäres Amin, wie z.B. 2,2,6,6 Tetramethylpiperidin, zuzusetzen. Der UV-Schutz von Lacken, Pulverlacken oder Kunststoffen ist häufig auch deshalb notwendig, da die darin enthaltenden Pigmente bzw. Partikel über eine unzureichende UV-Stabilität verfügen. Beispielsweise tritt bei der Bestrahlung von BiOCl-Pigmenten mit Licht, insbesondere UV-Licht, eine Vergrauung ein. Daher werden in der Regel BiOCl-Pigmente in einer Lösung oder als Präparation mit einem UV-Absorber angeboten. Derartige Lösungen bzw. Präparationen besitzen aber den Nachteil, dass der UV-Absorber bezogen auf das Pigment in relativ großen Konzentrationen eingesetzt werden muss, was zu diversen Störungen in den Anwendungsmedien führt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher UV-stabilisierte Partikel zur Verfügung zu stellen, die sich leicht und ohne Probleme in die Anwendungsmedien einarbeiten lassen und gleichzeitig auf einfache Art und Weise hergestellt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man die Lichtbeständigkeit von Partikeln, wie z.B. BiOCl, stark erhöhen kann, wenn man die Oberfläche dieser Partikel direkt mit einem UV-Stabilisator belegt. Der UV-Absorber sollte dabei das Licht der Wellenlängen von 250 bis 500 nm reflektieren oder absorbieren. Durch die Aufbringung und Immobilisierung von UV-Stabilisatoren auf die Partikeloberfläche wird eine deutlich höhere Effizienz des UV-Schutzes erreicht im Vergleich zu einem Gemisch bestehend aus Partikel und UV-Stabilisator. Der unmittelbare UV-Schutzmittel/Partikeloberflächenkontakt führt gleichzeitig zu einer deutlich

kleineren Konzentration des UV-Schutzmittels im Vergleich mit einem direkten Einsatz in Lacken, Pulverlacken und Kunststoffen. Weiterhin wird die Diffusion des UV-Schutzmittels im Anwendungsmedium unterbunden, die ursächlich ist für diverse Störungen in Lacken, Pulverlacken und
5 Kunststoffen. Die UV-resistenten Partikel können gegenüber dem Stand der Technik in reiner pulvriger Form in den Anwendungsmedien eingesetzt werden und nicht als Lösung oder als Präparation.

Gegenstand der Erfindung sind somit UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung der erfindungsgemäßen Partikel sowie deren Verwendung u.a. in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen und in kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch zur Herstellung von Pigmentpräparationen sowie zur Herstellung von Trockenpräparaten geeignet.

Alle dem Fachmann bekannten gegenüber UV-Licht empfindlichen organischen oder anorganischen Partikel können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden. Die Partikel können sphärisch, nadelförmig oder plättchenförmig sein. Die Größe der Partikel ist an sich nicht kritisch und kann auf den jeweiligen Anwendungszweck abgestimmt werden. In der Regel haben die sphärischen Teilchen einen Durchmesser von 0,02 - 100 µm, besonders von 0,03 - 20 µm und insbesondere von 0,05 - 1 µm. Die nadelförmigen Partikel sind 0,05 - 10 µm lang, vorzugsweise besitzen sie Längen von 0,05 - 5 µm, insbesondere von 0,05 - 1 µm. Bei den besonders bevorzugten Substraten handelt es sich um plättchenförmige Substrate. Geeignete plättchenförmige Substrate haben eine Dicke zwischen 0,02 und 5 µm, insbesondere zwischen 0,1 und 4,5 µm. Die Ausdehnung in den beiden anderen Bereichen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 500 µm, vorzugsweise zwischen 2 und 200 µm, und insbesondere zwischen 5 und 60 µm.

35

Als Partikel eignen sich anorganische und organische Pigmente sowie Gemische davon.

- 5 Geeignete anorganische Partikel sind beispielsweise unbeschichtete oder mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtete SiO_2 -Kugeln, Füllstoffe, Fluoreszenzpigmente, Weißpigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkweiß, Farbenzinkoxid, Bleiweiß, Zinksulfid, Lithopone, Schwarzpigmente wie z.B. Eisen-Mangan-Schwarz, Spinellschwarz, Eisenoxidschwarz, Buntpigmente, wie z.B. Chromoxid, Chromoxidhydratgrün, Chromgrün, 10 Cobaltgrün, Ultramaringrün, Kobaltblau, Ultramarinblau, Eisenblau, Manganblau, Ultramarinviolett, Kobalt- und Manganviolett, Eisenoxidrot, Cadmiumsulfoselenid, Molybdatrot, Ultramarinrot, Eisenoxidbraun, Mischbraun, Spinell- und Korundphasen, Chromorange, Eisenoxidgelb, Nickeltitangelb, Chromtitangelb, Cadmiumzinksulfid, Chromgelb, Zinkgelb, 15 Erdalkalichromate, Neapelgelb, Bismutvanadat, Magnetpigmente, wie z.B. CrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co-modifizierte Eisenoxide, Ba-Ferrite und Reineisenpigmente, Graphitplättchen, Effektpigmente, holographische Pigmente und BiOCl .
- 20 Als Effektpigmente werden vorzugsweise handelsübliche Metalleffektpigmente, wie z.B. ChromaFlair-Pigmente von der Fa. Flex, beschichtete oder unbeschichtete Aluminiumplättchen, Goldbronzepigmente, z.B. von der Fa. Eckart, beschichtete Eisenoxidplättchen, wie z.B. Paliochrom®-Pigmente von der BASF, Sicopearl-Pigmente von der BASF sowie 25 goniochromatische Pigmente von der BASF, wie sie z.B. in der EP 0 753 545 A2 beschrieben werden, sowie Perlglanzpigmente und Interferenzpigmente – mit Metalloxiden beschichtete Glimmerschuppenpigmente – erhältlich z.B. von der Fa. Merck, Darmstadt unter dem Handelsnamen Iridin® verwendet. Letztere sind z.B. bekannt aus den deutschen 30 Patenten und Patentanmeldungen 14 67 468, 19 59 998, 20 09 566, 22 14 545, 22 15 191, 22 44 298, 23 13 331, 25 22 572, 31 37 808, 31 37 809, 31 51 343, 31 51 354, 31 51 355, 32 11 602, 32 35 017, DE 38 42 330, DE 41 37 764, EP 0 608 388, DE 196 14 637, DE 196 18 569 bekannt.
- 35 Vorzugsweise werden Perlglanzpigmente verwendet. Insbesondere werden mit TiO_2 und/oder Fe_2O_3 beschichtete Glimmerpigmente, SiO_2 -

Plättchen, Al_2O_3 -Plättchen, Glasplättchen, Keramikplättchen oder synthetische trägerfreie Plättchen eingesetzt.

5 Besonders bevorzugte anorganische Pigmente sind BiOCl -Plättchen, TiO_2 -Partikel, Fluoreszenzpigmente, holographische Pigmente, leitfähige und magnetische Pigmente, Metalleffektpigmente z.B. auf Basis von Aluminiumplättchen sowie Effektpigmente, wie z.B. Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, goniochromatische Pigmente, Mehrschichtpigmente, auf Basis plättchenförmiger Substrate wie z.B. natürliche oder synthe-
10 tische Glimmer-, Al_2O_3 -, TiO_2 -, SiO_2 -, Fe_2O_3 -, Glas- oder Graphitplättchen. Bevorzugte Effektpigmente sind mit TiO_2 (Rutil oder Anatas) beschichtete Substrate, wie z. B. mit TiO_2 beschichteter natürlicher oder synthetischer Glimmer, mit TiO_2 beschichtete SiO_2 -, Al_2O_3 -, Graphit-, Glas-, Fe_2O_3 - oder Metallplättchen, insbesondere Aluminiumplättchen. Weiterhin bevorzugt
15 sind Mehrschichtpigmente mit zwei, drei oder mehr Schichten, die ein oder mehrere TiO_2 -Schichten enthalten sowie sphärische SiO_2 -Partikel, die mit ein oder mehreren Metalloxiden beschichtet sein können.

Geeignete organische Pigmente aus der Color Index Liste sind z.B.
20 Monoazopigmente C.I. Pigmente Brown 25, C.I. Pigment Orange 5, 13, 36, 67, C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 5, 8, 9, 12, 17, 22, 23, 31, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 52 : 1, 52 : 2, 53, 53 : 1, 53 : 3, 57 : 1, 251, 112, 146, 170, 184, 210, und 245, C.I. Pigment Yellow 1, 3, 73, 65, 97, 151 und 183; Diazopigmente C.I. Pigment Orange 16, 34 und 44, C.I. Pigment Red 144,
25 166, 214 und 242, C.I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 81, 106, 113, 126, 127, 155, 174, 176 und 188; Anthanthronpigmente C.I. Pigmente Red 168, Anthrachinonpigmente C.I. Pigment Yellow 147 und 177, C.I. Pigment Violet 31; Anthrapyrimidinpigmente C.I. Pigment Red 122, 202 und 206, C.I. Pigment Violet 19; Chinophthalonpigmente C.I. Pigment Yellow 138;
30 Dioxazinpigmente C.I. Pigment Yellow 138; Dioxazinpigmente C.I. Pigmente Violet 23 und 37; Flavanthronpigmente C.I. Pigment Blue 60 und 64; Isoindolinpigmente C.I. Pigment Orange 69, C.I. Pigment Red 260, C.I. Pigment Yellow 139 und 185; Isoindolinonpigmente C.I. Pigment Orange 61, C.I. Pigment Red 257 und 260, C.I. Pigment Yellow 109, 110, 173 und
35 185; Isoviolanthronpigmente C.I. Pigment Violet 31, Metallkomplexpigmente C.I. Pigment Yellow 117 und 153, C.I. Pigment Green 8;

Perinonpigmente C.I. Pigment Orange 43, C.I. Pigment Red 194;
Perylenpigmente C.I. Pigment Black 31 und 32, C.I. Pigment Red 123,
149, 178 17j9, 190 und 224, C.I. Pigment Violet 29; Phthalocyanin-
pigmente C.I. Pigment Blue 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 15 : 6 und 16,
5 C.I. Pigment Green 7 und 36; Pyranthronpigmente C.I. Pigment Orange
51, C.I. Pigment Red 216; Thioindigopigmente C.I. Pigment Red 88 und
181, C.I. Pigment Violet 38; Triarylcarboniumpigmente C.I. Pigment Blue
1, 61 und 62, C.I. Pigment Green 1, C.I. Pigment Red 81, 81 : 1 und 169,
C.I. Pigment Violet 1, 2, 3 und 27; Anilinschwarz (C.I. Pigment Black 1);
10 Aldazingelb (C.I. Pigment Yellow 101) sowie C.I. Pigment Brown 22 und
Liquid Crystal Polymers (LCP-Pigmente).

Besonders bevorzugte organische Pigmente sind Azopigmente, Liquid
Crystal Polymers und Fluoreszenzpigmente.

Es können auch Gemische verschiedener Partikel/Pigmente nach dem
erfindungsgemäßen Verfahren stabilisiert werden.

Die UV-Resistenz der oben genannten Partikel wird deutlich erhöht, indem
20 UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren auf die Partikeloberfläche
aufgebracht werden. Die Fixierung der UV-Schutzmittel/-Stabilisatoren auf
der Partikeloberfläche wird vorzugsweise dadurch erzielt, dass das
Schutzmittel in Kombination mit einem Polymer bzw. Polymergemisch auf
die Oberfläche aufgebracht wird.

Der Anteil an UV-Schutzmittel/-Stabilisator auf der Partikeloberfläche ist
abhängig von dem zu schützenden Partikel. Vorzugsweise enthalten die
Partikel 0,001 bis 1000 Gew. %, besonders bevorzugt 0,01 bis 500 Gew.%
und insbesondere 0,1 bis 100 Gew. %, bezogen auf die Partikel.

Beispielsweise enthalten die erfindungsgemäßen BiOCI-Plättchen 5 bis 70
Gew. %, insbesondere 10 bis 50 Gew. %, an UV-Stabilisator auf der
Oberfläche.

Geeignete UV-Stabilisatoren sind dem Fachmann bekannt und im Handel erhältlich, wie z.B. UV-Absorber, UV-Reflektoren, UV-Streumittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Rußpartikel, Radikalfänger, Mikrotitan.

5 Geeignete UV-Absorber sind beispielsweise Benzotriazole, Triazine, Oxanilide, Benzophenone, arylierte Cyanoacrylate, insbesondere Hydroxy-Benzotriazole wie 2-(3',5'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-2'-hydroxy-phenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(tert.-octyl)-phenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-3'-(2-butyl)-5'-(tert.-butyl)-phenyl)-benzotriazol, Bis-(3-2H-benzotriazolyl)-2-hydroxy-5-tert.-octyl)methan, 2-(4-Hexoxy-2-hydroxy-phenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, sowie das Benzophenon 2,4-Dihydroxybenzophenon.

15 Geeignete UV-Absorber sind weiterhin Ruß und UV-Streumittel, wie beispielsweise Cyanaralsäure-Derivate.

Als UV-Schutzmittel können ebenfalls Radikalfänger eingesetzt werden. Geeignete Radikalfänger sind z.B. organische und anorganische Nitroverbindungen, Phenole, wie z. B. Hydrochinone, kondensierte aromatische Verbindungen, Hindered Amines (HALS).

25 Bei den UV-reflektierenden Schutzmitteln sind insbesondere geeignet Metalle, Nanopartikel z.B. aus Titandioxid oder Eisenoxid, Titandioxid, Bariumsulfat. Unter Nanopartikel werden hier organische, anorganische, metallische Teilchen mit einer Größe von < 300 nm, vorzugsweise < 150 nm, verstanden.

30 Weiterhin können auch Gemische von unterschiedlichen UV-Schutzmitteln eingesetzt werden, wobei dem Mischungsverhältnis keine Grenzen gesetzt sind. Insbesondere Gemische bestehend aus Radikalfängern und Rußpartikeln sind bevorzugt.

35 Besonders bevorzugte UV-Stabilisatoren sind 2-Hydroxybenzophenone, 2-Hydroxyphenylbenzotriazole, 2-Hydroxyphenyltriazine, Oxalanilide, Triazole, Triazine, Titandioxid-Nanopartikel, Eisenoxid-Nanopartikel, Ruß,

Hindered Amines (HALS) sowie Gemische der genannten UV-Stabilisatoren.

5 Es kann auch ein UV-Schutzmittel einpolymerisiert werden um so die Resorption durch die Haut zu verhindern, was insbesondere bei kosmetischen Produkten wünschenswert ist.

10 Die erfindungsgemäßen Partikel lassen sich leicht herstellen. Die Fixierung des UV-Schutzmittels auf der zu schützenden Partikeloberfläche erfolgt durch eine vorgelagerte oder durch eine simultane Ausfällung eines geeigneten Polymers bzw. wenn das Schutzmittel selbst ein Polymer ist durch alleinige Ausfällung von diesem.

15 Ein besonders bevorzugtes Verfahren ist die Fixierung der UV-Schutzmittel auf der Partikeloberfläche mit LCST- und/oder UCST-Polymeren.

20 LCST-Polymere bzw. UCST-Polymere sind Polymere, die bei niedrigen bzw. höheren Temperaturen in einem Lösemittel löslich sind und bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur und Erreichen der sogenannten LCST bzw. UCST (lower bzw. upper critical solution temperature) aus der Lösung als gesonderte Phase abgeschieden werden. Derartige Polymere werden z.B. in der Literatur in "Polymere", H.-G. Elias, Hüthig und Wepf-Verlag, Zug, 1996 auf den Seiten 183 ff. beschrieben.

25 Geeignete LCST-Polymere für die vorliegende Erfindung sind beispielsweise solche, wie sie in der WO 01/60926 A1 beschrieben werden.

30 Besonders geeignete LCST-Polymere sind Polyethylenoxid (PEO)-Derivate, Polypropylenoxid (PPO)-Derivate, insbesondere Acrylat-modifizierte PEO-PPO-PEO-Dreiblock-Copolymere, Polymethylvinylether, Poly-N-vinylcaprolactam, Ethylhydroxyethylcellulose, Poly-N-isopropylacrylamid sowie olefinische Siloxanpolymere.

35 Geeignete UCST-Polymere sind insbesondere Polystyrol, Polystyrol-Copolymere und Polyethylenoxid-Copolymere.

Der Polymeranteil bezogen auf das Endprodukt beträgt 0,1 - 80 Gew.%, vorzugsweise 1 - 30 Gew.%, insbesondere 1 - 20 Gew.%.

5 Die UV-Schutzmittel oder ihre Mischungen werden entweder direkt auf die zu schützende Oberfläche aufgebracht und mit LCST und/oder UCST-Polymeren immobilisiert oder in einem Schritt als Gemisch mit LCST- und/oder UCST-Polymeren auf die Oberfläche aufgebracht und immobilisiert.

10 Vorzugsweise wird das UV-Schutzmittel mit einem immobilisierbaren Polymeren bzw. Polymerengemisch, vorzugsweise einem LCST- und/oder UCST-Polymeren, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Lösemittels gemischt. Die LCST-Polymer/Schutzmittelmischung wird bei der Temperatur unterhalb der LCST gelöst, während die UCST-Polymer/Schutzmittel-
15 lösung oberhalb der UCST gelöst wird. In der Regel beträgt die LCST-Temperatur 0,5 – 90 °C, vorzugsweise 35 – 80 °C, während die UCST-Temperatur bei 5 – 90 °C, insbesondere bei 35 – 60 °C, liegt. Danach erfolgt die Zugabe der zu stabilisierenden Partikel. Anschließend wird die Temperatur erhöht, in der Regel um ca. 5 °C über die LCST bzw. unter-
20 halb der UCST, wobei das Polymer mit dem UV-Schutzmittel ausfällt und sich auf der Partikeloberfläche absetzt. Zuletzt findet die Immobilisierung in Form einer Vernetzung des Polymers auf der Partikeloberfläche statt, wobei das Polymer irreversibel auf der Partikeloberfläche fixiert wird. Die Immobilisierung kann radikalisch, kationisch, anionisch oder durch eine
25 Kondensationsreaktion stattfinden. Vorzugsweise werden die LCST- bzw. UCST-Polymere radikalisch oder durch eine Kondensationsreaktion vernetzt.

30 Für eine radikalische Vernetzung (Immobilisierung) der abgeschiedenen Schicht in Wasser wird vorzugsweise Kaliumperoxodisulfat oder Ammoniumperoxodisulfat in Konzentrationsbereichen von 1 – 100 Gew.% bezogen auf das zur Belegung verwendete olefinische LCST- bzw. UCST-Polymer eingesetzt. Die Vernetzung erfolgt in Abhängigkeit von der LCST- bzw. UCST-Temperatur des Polymeren bei 0 – 35 °C unter Verwendung
35 eines Katalysators, wie z. B. eines Fe(II)-Salzes, oder bei 40 – 100 °C durch direkten thermischen Zerfall des radikalischen Initiators.

Die Partikel werden der Lösung des LCST- bzw. UCST-Polymeren vorzugsweise als Dispersion zugemischt, wobei bevorzugt dasselbe Lösemittel wie das der Polymerlösung zum Einsatz kommt und die Temperatur der Dispersion unter die LCST bzw. UCST abgesenkt wird. Es kann jedoch auch eine direkte Dispergierung der Partikel in der LCST- bzw. UCST-Lösung erfolgen.

Sofern bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Lösemittel benötigt wird, richtet sich die Wahl des Lösemittels nach der Löslichkeit des verwendeten Polymers. Vorzugsweise ist das Lösemittel Wasser oder ein mit Wasser mischbares organisches Lösemittel. Zu den mit Wasser mischbaren Lösemitteln zählen auch solche Lösemittel, die Mischungslücken mit Wasser aufweisen. In diesen Fällen werden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass Mischbarkeit vorliegt. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Mono- und Polyalkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Glykol, Glycerin, Propylenglykol, Polyethylenglykol, Polybutylenglykol sowie die Mono- und Diether mit Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol der Polyalkylenglykole; Ether, wie z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, 1,2-Propandiol-propylether, 1,2-Butan-1-methylether, Ethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonomethylether; Ester, wie z.B. Essigsäuremethylester, Monoester von Ethylenglykol oder Propylenglykolen mit Essigsäure, Butyrolacton; Ketone wie Aceton oder Methylethylketon; Amide wie Formamid, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und Hexamethylphosphorsäure-triamid; Sulfoxide und Sulfone wie z.B. Dimethylsulfoxid und Sulfolan, Alkancarbonsäure wie Ameisensäure oder Essigsäure.

Geeignete Lösemittel sind insbesondere Wasser, ferner organische Lösemittel, wie z.B. Alkohole und Glykole.

Besonders bevorzugt werden die LCST- und/oder UCST-Polymerbeschichtungen als vollständige Umhüllung der Partikel vorgenommen.

Durch die erfindungsgemäße Nachbehandlung wird die chemische Stabilität der Partikel weiter erhöht und gleichzeitig die Handhabung der Partikel, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Anwendungs-

medien, erleichtert. Die erfindungsgemäßen Partikel besitzen eine erhöhte Stabilität gegenüber Flokkulation in Wasserlacken bzw. gegenüber der Ausbildung von Strukturen im Fall von organischen Lacksystemen.

5 Die UV-stabilisierten Partikel zeigen weiterhin eine sehr gute Wetterbeständigkeit; ein sehr gutes Dispergierverhalten und sind aufgrund ihrer Stabilität sehr gut für die verschiedensten Anwendungssysteme geeignet, insbesondere für wäßrige und organische Lacke.

10 Die UV-stabilisierten Partikel sind mit einer Vielzahl von Farbsystemen kompatibel vorzugsweise aus dem Bereich der Lacke, Wasserlacke, Pulverlacke, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffe sowie der kosmetischen Formulierungen. Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Partikel auch für die Lasermarkierung von Papieren und
15 Kunststoffen, als Lichtschutz, zum Einfärben von Beton sowie für Anwendungen im Agrarbereich, z.B. für Gewächshausfolien, sowie z.B. für die Farbgebung von Zeltplanen geeignet.

20 Es versteht sich von selbst, dass für die verschiedenen Anwendungszwecke die erfindungsgemäßen Partikel auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen, organischen Pigmenten oder anderen Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid crystal polymers),
25 und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer-, Glas-, Al_2O_3 -, Graphit- und SiO_2 -Plättchen, etc. verwendet werden können. Die erfindungsgemäß stabilisierten Partikel können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllstoffen gemischt werden.

30 Die erfindungsgemäßen Partikel sind weiterhin geeignet zur Herstellung von fließfähigen Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten, wie z.B. Granulate, Briketts, Würstchen, Pellets, etc. Die Pigmentpräparation und Trockenpräparate zeichnen sich dadurch aus, dass sie mindestens ein
35 oder mehrere erfindungsgemäße Partikel, Bindemittel und optional ein oder mehrere Additive enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der UV-stabilisierten Partikel in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, ferner in kosmetischen Formulierungen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als
5 Pigmente im Korrosionsschutz, in Agrarfolien und Zeltplanen sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

Gegenstand der Erfindung sind somit auch Formulierungen, die die erfindungsgemäße Pigmentzubereitung enthalten.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1

Beispiel 1a: UV-Stabilisierung von BiOCl-Pigmenten

20 0,25 g Benzotriazol-Derivat (UV-Absorber der Ciba-Geigy) werden mit 1,0 g modifiziertem LCST-Polymer (Dreiblock-Copolymer auf Basis von Polypropylenoxid, Polyethylenoxid) gemischt und in 20 ml destilliertem Wasser bei 23 °C gelöst. Anschließend werden 20 g Bi-Flair® 83S-Paste (plättchenförmiges BiOCl-Pigment der Teilchengröße 10 bis 30 µm in
25 Dispersion, Produkt der Fa. Merck KGaA, Deutschland) am Dissolver bei 200 U/min eingerührt. Nach 5 Minuten Rühren bei 23 °C wird auf 40 °C erwärmt. Nach weiteren 10 Minuten Rühren bei 40 °C werden 1,0 g Kaliumperoxodisulfat zugegeben auf 65 °C erwärmt und innerhalb von 2 h vernetzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt, 20 ml Wasser
30 zugegeben und die Pigmente durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit getrennt. Die UV-stabilisierten Pigmente werden mit Wasser gewaschen und abzentrifugiert. Dem so erhaltenen Pigmentkuchen wird nun soviel Wasser zugefügt bis die Festkörperkonzentration in der Pigmentpaste ca. 50 % beträgt.

Beispiel 1b: Herstellung eines pigmentierten Wasserlacks

Es wird jeweils ein mit den UV-stabilisierten BiOCl-Pigmenten aus Beispiel 1a und mit unbehandelten BiOCl-Pigmenten pigmentierter Wasserlack hergestellt, indem 5 g Pigmentpaste (entspricht 2,5 g Pigment) in 15 g eines Wasserlacks auf Acryl/Melaminbasis eingerührt werden. Der Wasserlack setzt sich zusammen aus

147,2 g	Viacryl SC 323 w/70SBB, Fa. Vianova
49,1 g	Maprenal MF 501w/63EDGM, Fa. Clariant
14,3 g	Triethylamin
489,4 g	dest. Wasser

Beispiel 1c: Farbmessungen

Als Substrate für die unterschiedlich pigmentierten Lackproben werden Glas-Objektträger verwendet. Die Trockenschichtdicke der deckenden Lackschichten, die auf den Glas-Objektträgern appliziert werden, beträgt 100 µm nach einem 0,5 h langen Einbrennvorgang in einem Umluftofen bei 125 °C.

Die UV-Belastung erfolgt im Xenotest für die Dauer von 24 bzw. 45 h. Die Schädigung des Pigments wird farbmétrisch bestimmt, indem die Veränderung des Helligkeitswerts L^* gemessen wird. Die Farbmessungen erfolgen unter Verwendung der Meßgeometrie 45° und einem Gerät von Dacolor. Die Ergebnisse der Farbmessungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Abnahme des L^* -Werts in % der Lackproben nach 24 und 45 h UV-Belastung:

Versuch	Pigmentierte Lackschicht	24h	45 h
Nr. 1	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten	-17,0 %	-25,0 %
Nr. 2	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten, UV-Schutz im Lack	-7,0 %	-10,0 %
Nr. 3	Lackschicht pigmentiert mit UV-stabilisierten BiOCl-Pigmenten gemäß Beispiel 1	-2,5 %	-3,0 %

Die Untersuchung der UV-Beständigkeit von BiOCl-Pigmenten in Wasserlacken zeigt eindeutig, dass durch eine Beschichtung mit UV-Schutzmitteln unter Verwendung von LCST-Polymeren eine erhebliche Verbesserung der UV-Beständigkeit erzielt wird.

5

Beispiel 2

Beispiel 2a: UV-Stabilisierung von BiOCl-Pigmenten mit Ruß

10 0,1 g Ruß (Spezienschwarz 350, Fa. Degussa-Hüls AG) werden mit 2,0 g modifiziertem LCST-Polymer (Polypropylenoxid-Diacrylat) gemischt. Anschließend wird 0,5 h am Scandex dispergiert und 40 ml dest. Wasser zugegeben. Die erhaltene Pigmentpräparation wird kurz aufgeschüttelt, es werden 20 ml entnommen auf 0,5 °C abgekühlt und solange am Dissolver
15 gerührt bis eine homogene Mischung entstanden ist. Danach werden 20 g Bi-Flair® 83S-Paste in die Mischung eingerührt. Nach 15 Minuten Rühren bei 0,5 °C wird die Mischung auf 23 °C erwärmt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird 1 g eines Acrylat-modifizierten PEO-PPO-PEO-Polymeren gelöst in 20 ml destilliertem Wasser zugegeben und auf 50 °C
20 erwärmt. Danach erfolgt die Zugabe von 0,3 g Kaliumperoxidisulfat in 10 ml Wasser. Es wird auf 65 °C erwärmt und für die Dauer von 2 h bei dieser Temperatur vernetzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 20 ml Wasser zugegeben und die Pigmente durch Zentrifugieren von der Flüssigkeit abgetrennt. Die stabilisierten Pigmente werden mit Wasser
25 gewaschen und abzentrifugiert. Dem durch Zentrifugieren erhaltenen Pigmentkuchen wird nun soviel Wasser zugefügt bis die Festkörperkonzentration ca. 50 % beträgt.

Beispiel 2b: Herstellung eines pigmentierten Wasserlacks

30 Analog Beispiel 1b werden pigmentierte Wasserlacke hergestellt, indem 5 g Pigmentpaste (entspricht 2,5 g Pigment) in 15 g eines Wasserlackes auf Acryl/Melaminbasis eingerührt werden.

35

Beispiel 2c: Farbmessungen

Verglichen wird die Farbänderung der mit Ruß stabilisierten BiOCl-Pigmente mit unmodifizierten Pigmenten in der jeweiligen Lackschicht. Die Ergebnisse der Farbmessungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Abnahme des L*-Werts in % der Lackproben nach 12 h UV-Belastung:

Versuch	Pigmentierte Lackschicht	12 h
Nr. 1	Lackschicht pigmentiert mit BiOCl-Pigmenten	-14,7 %
Nr. 2	Lackschicht pigmentiert mit UV-stabilisierten BiOCl-Pigmenten gemäß Beispiel 2	-6,3 %

Die mit Ruß stabilisierten BiOCl-Pigmente zeigen eine deutlich höhere UV-Beständigkeit gegenüber den nicht-stabilisierten BiOCl-Pigmenten.

Patentansprüche

1. UV-stabilisierte Partikel, dadurch gekennzeichnet, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren.
5
2. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel auf der Oberfläche mit einem immobilisierbaren Polymer bzw. Polymergemisch umhüllt sind, wobei die Polymerschicht ein oder mehrere UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren enthält oder umschließt.
10
3. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das UV-Schutzmittel bzw. der UV-Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe der UV-Absorber, UV-Reflektoren, UV-Streumittel, Antioxidantien, Farbstoffe, Rußpartikel, Radikalfänger, Mikrotitan oder deren Gemische.
15
4. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das UV-Schutzmittel bzw. der UV-Stabilisator ausgewählt ist aus der Gruppe der Benzophenone, Triazole, Triazine, Titandioxid-Nanopartikel, Eisenoxid-Nanopartikel, Ruß, Hindered Amines (HALS) sowie deren Gemische.
20
5. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel 0,001 bis 1000 Gew. % an UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisator bezogen auf den Partikel enthalten.
25
6. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer durch Ausfällung in Wasser und/oder einem organischen Lösemittel auf die Partikeloberfläche aufgebracht wird.
30
7. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sind.
35

8. UV-stabilisierte Partikel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel ausgewählt sind aus der Gruppe der BiOCl-Plättchen, TiO₂-Partikel, Fluoreszenzpigmente, holographischen Pigmente, Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente, Metalleffektpigmente, goniochromatischen Pigmente, leitfähigen und magnetischen Pigmente, organischen Pigmente, Azopigmente.
9. UV-stabilisierte Partikel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Perlglanzpigmente, Interferenzpigmente, Mehrschichtpigmente und goniochromatischen Pigmente auf natürlichen oder synthetischen Glimmer-, Al₂O₃-, TiO₂-, SiO₂-, Fe₂O₃-, Glas- oder Graphitplättchen basieren.
10. Verfahren zur Herstellung von UV-stabilisierten Partikeln nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein oder mehrere UV-Schutzmittel bzw. UV-Stabilisatoren entweder direkt auf die zu schützende Partikeloberfläche aufbringt und mit einem nachträglich aufgetragenen Polymer- oder Polymergemisch immobilisiert oder in einem Schritt als Gemisch mit dem Polymer bzw. den Polymeren auf die Oberfläche aufbringt und irreversibel immobilisiert.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein LCST- und/oder UCST-Polymer bzw. Polymergemisch aus LCST- und/oder UCST-Polymeren ist.
12. Verwendung der UV-stabilisierten Pigmente nach Anspruch 1 in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.
13. Formulierungen enthaltend die UV-stabilisierten Pigmente nach Anspruch 1.

22 DEC 2004

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. April 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/029144 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08K 9/08, C09C 3/10

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006600

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juni 2003 (23.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 28 186.6 24. Juni 2002 (24.06.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HUBER, Adalbert
[DE/DE]; Bonhoefferstrasse 9, 64625 Bensheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 6. Mai 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: UV-STABILISED PARTICLES

(54) Bezeichnung: UV-STABILISIERTE PARTIKEL

(57) Abstract: The invention relates to UV-stabilised particles, which are characterised in that they reflect or absorb light in the 290 to 500 nm wavelength range. The invention also relates to a method for producing the inventive particles and to their use in varnishes, water varnishes, powder varnishes, dyes, printing inks, security printing inks, plastics, concrete, cosmetic formulations, agricultural films and tarpaulins, for the laser marking of paper and plastics, as sun filters and also for producing pigment preparations and dry preparations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft UV-stabilisierte Partikel, die sich dadurch auszeichnen, dass sie Licht der Wellenlängen von 290 bis 500 nm reflektieren bzw. absorbieren. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Partikel sowie deren Verwendung in Lacken, Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Druckfarben, Sicherheitsdruckfarben, Kunststoffen, Beton, in kosmetischen Formulierungen, in Agrarfolien und Zeltplanen, zur Lasermarkierung von Papieren und Kunststoffen, als Lichtschutz, sowie zur Herstellung von Pigmentpräparationen und Trockenpräparaten.

WO 2004/029144 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06600

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08K9/08 C09C3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08K C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 563 242 A (LEPPARD DAVID G ET AL) 8 October 1996 (1996-10-08) claims 1-13	1-13
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-186921 XP002259724 & JP 09 047215 A (TAISEI KAKO CO), 18 February 1997 (1997-02-18) abstract --- -/--	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 October 2003

Date of mailing of the international search report

20/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siemens, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06600

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1993-331582 XP002259725 & JP 05 239352 A (POLYPLASTICS KK), 17 September 1993 (1993-09-17) abstract ----- </p>	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06600

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5563242	A	08-10-1996	US 5574166 A	12-11-1996
			AT 405936 B	27-12-1999
			AT 70596 A	15-05-1999
			AU 707202 B2	08-07-1999
			AU 5073196 A	31-10-1996
			AU 706957 B2	01-07-1999
			AU 5078496 A	31-10-1996
			BE 1010550 A3	06-10-1998
			BR 9601991 A	07-04-1998
			BR 9601992 A	06-10-1998
			CA 2174411 A1	20-10-1996
			CA 2174412 A1	20-10-1996
			CN 1140187 A ,B	15-01-1997
			CN 1140168 A ,B	15-01-1997
			DE 19615000 A1	24-10-1996
			EP 0738718 A1	23-10-1996
			ES 2130930 A1	01-07-1999
			FR 2733239 A1	25-10-1996
			GB 2299957 A ,B	23-10-1996
			GB 2311143 A ,B	17-09-1997
			IT MI960751 A1	20-10-1997
			JP 8291151 A	05-11-1996
			JP 3309153 B2	29-07-2002
			JP 8290112 A	05-11-1996
			NL 1002904 C2	10-04-1998
			NL 1002904 A1	22-10-1996
			SE 509606 C2	15-02-1999
			SE 9601345 A	20-10-1996
			TW 419497 B	21-01-2001
			US 5554760 A	10-09-1996
			US 5607987 A	04-03-1997
JP 9047215	A	18-02-1997	JP 2682818 B2	26-11-1997
JP 5239352	A	17-09-1993	JP 2731660 B2	25-03-1998

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06600

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08K9/08 C09C3/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 563 242 A (LEPPARD DAVID G ET AL) 8. Oktober 1996 (1996-10-08) Ansprüche 1-13	1-13
X	--- DATABASE WPI Section Ch, Week 199717 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A23, AN 1997-186921 XP002259724 & JP 09 047215 A (TAISEI KAKO CO), 18. Februar 1997 (1997-02-18) Zusammenfassung --- -/-	1-13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

* A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

* E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

* L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

* O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

* P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siemens, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199342 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A26, AN 1993-331582 XP002259725 & JP 05 239352 A (POLYPLASTICS KK), 17. September 1993 (1993-09-17) Zusammenfassung -----</p>	1-13

INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06600

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5563242	A	08-10-1996	US 5574166 A 12-11-1996
		AT 405936 B 27-12-1999	
		AT 70596 A 15-05-1999	
		AU 707202 B2 08-07-1999	
		AU 5073196 A 31-10-1996	
		AU 706957 B2 01-07-1999	
		AU 5078496 A 31-10-1996	
		BE 1010550 A3 06-10-1998	
		BR 9601991 A 07-04-1998	
		BR 9601992 A 06-10-1998	
		CA 2174411 A1 20-10-1996	
		CA 2174412 A1 20-10-1996	
		CN 1140187 A ,B 15-01-1997	
		CN 1140168 A ,B 15-01-1997	
		DE 19615000 A1 24-10-1996	
		EP 0738718 A1 23-10-1996	
		ES 2130930 A1 01-07-1999	
		FR 2733239 A1 25-10-1996	
		GB 2299957 A ,B 23-10-1996	
		GB 2311143 A ,B 17-09-1997	
		IT MI960751 A1 20-10-1997	
		JP 8291151 A 05-11-1996	
		JP 3309153 B2 29-07-2002	
		JP 8290112 A 05-11-1996	
		NL 1002904 C2 10-04-1998	
		NL 1002904 A1 22-10-1996	
		SE 509606 C2 15-02-1999	
		SE 9601345 A 20-10-1996	
		TW 419497 B 21-01-2001	
		US 5554760 A 10-09-1996	
		US 5607987 A 04-03-1997	
JP 9047215	A	18-02-1997	JP 2682818 B2 26-11-1997
JP 5239352	A	17-09-1993	JP 2731660 B2 25-03-1998